

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001031798 A

(43) Date of publication of application: 06.02.01

(51) Int. Cl **C08L 21/00**
B60C 1/00
C08J 5/00
C08K 5/548

(21) Application number: 2000189524

(71) Applicant: BAYER AG

(22) Date of filing: 23.06.00

(72) Inventor: OBRECHT WERNER
JESKE WINFRIED

(30) Priority: 26.06.99 DE 99 19929347

(54) MICROGEL-CONTAINING RUBBER COMPOUND
CONTAINING SULFUR-CONTAINING
ORGANOSILICON COMPOUND

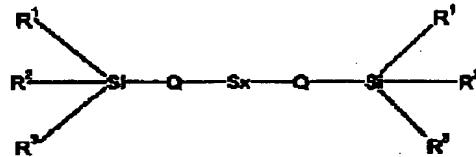
formula such as bis(triethoxy)silylpropyldisulfone. In the formula, R1 to R3 are each a 1-20C alkoxy, and Q is a hydrocarbon chain containing 1-20 carbon atoms and 1-3 heteroatoms such as N or S atoms.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber compound improved in the levels of mechanical properties and abrasion resistance by compounding a rubber containing double bonds with specified amounts of a rubber gel and a sulfur-containing organosilicon compound, and if necessary rubber auxiliary agents and a filler.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

SOLUTION: This rubber compound contains 100 pts.wt. rubber (A) containing double bonds, 1-150 pts.wt. rubber gel (B), 0.2-20 pts.wt. sulfur-containing organosilicon compound (C), and if necessary, rubber auxiliary agents such as a filler (e.g. carbon black), a crosslinker, a readdction accelerator, and a thermal stabilizer. Natural rubber, a styrene-butadiene rubber, a polybutadiene rubber, etc., are used as Ingredient A. Ingredient B is rubber particles having particle sizes of 5-1,000 nm and prepared by crosslinking a polybutadiene rubber, polychloroprene, a nitrile rubber, or the like. Ingredient C is a compound represented by the



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-31798
(P2001-31798A)

(43)公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 21/00
B 6 0 C 1/00
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 5/548

識別記号
CEQ

F I
C 0 8 L 21/00
B 6 0 C 1/00
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 5/548

マーク*(参考)

A

CEQ

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願2000-189524(P2000-189524)
(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)
(31)優先権主張番号 19929347-3
(32)優先日 平成11年6月26日(1999.6.26)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607
バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT
ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル
クーゼン(番地なし)
(72)発明者 ヴェルナー・オブリヒト
ドイツ連邦共和国47447メールス、ペート
ホーフエンシュトラーセ4番
(72)発明者 ヴィンフリート・イエスケ
ドイツ連邦共和国51399ブルシャイト、イ
ルレーホーフ32番
(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 硫黄含有有機ケイ素化合物を含むマイクロゲル含有ゴムコンパウンド

(57)【要約】

【課題】 タイヤトレッドの製造に特に用いられる加硫
材料を製造するためのゴムコンパウンドの提供。

【解決手段】 少なくとも1つの、二重結合を含むゴム
(A)、少なくとも1つのゴムゲル(B)、少なくとも
1つの硫黄含有有機ケイ素化合物(C)、要すれば、ゴ
ム補助物質、および要すれば、フィラーを含有するゴム
コンパウンド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)二重結合を含むゴム少なくとも1種 (A) 100重量部、(b)ゴムゲル少なくとも1種 (B) 約1~150重量部、(c)硫黄含有有機ケイ素化合物少なくとも1種 (C) 約0.2~20重量部、(d)要すれば、ゴム補助物質、および(e)要すれば、フィラーを含有するゴムコンパウンド。

【請求項2】 ゴムコンパウンドを含む成型品であつて、ゴムコンパウンドが、(a)二重結合を含むゴム少なくとも1種 (A) をゴムコンパウンドの重量に基づいて約100重量部、(b)ゴムゲル少なくとも1種 (B) 約1~150重量部、(c)硫黄含有有機ケイ素化合物少なくとも1種 (C) 約0.2~20重量部、および(d)要すれば、ゴム補助物質、および(e)要すれば、フィラーを含有する、成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マイケルゲル含有ゴムコンパウンドに硫黄含有有機軽度化合物を添加すること、およびそれから製造される加硫材料に関する。硫黄含有有機ケイ素化合物のマイケルゲル含有ゴムコンパウンドへの添加は、機械特性を向上させ、そしてトレッドコンパウンドの転がり抵抗性と湿潤スリップ耐性との間の関係も向上させる。

【0002】

【従来の技術】 (発明の背景) 硫黄含有有機ケイ素化合物の製造と使用は、以下の特許および特許公報：ドイツ特許第2,141,159号、米国特許第3,873,489号、同第5,110,969号、同4,709,065号および同第5,227,425号に記載されており、シリカ充填された加硫材料における硫黄含有有機軽度化合物の明確な効果が開示されている。しかしながら、これら公報には、マイクロゲル含有ゴムコンパウンドのヒステリシス特性を害することなく機械特性のレベルを向上するための硫黄含有有機ケイ素化合物の使用は示唆されていない。

【0003】 ゴムコンパウンド中のマイクロゲルの使用は、以下の特許および特許公報：欧州特許第405216号、ドイツ特許4,220,563号、英国特許第1,078,400号およびドイツ特許第19701489号に記載されている。欧州特許第405216号、ドイツ特許4,220,563号および英国特許第1,078,400号には、二重結合を含むゴムを含有するコンパウンドのため、および対応する加硫材料の製造のためのCR、BRおよびNBRマイクロゲルの使用がクレームされている。これら加硫材料は、70℃では高い反発弾性を示し、それにより低い転がり抵抗性を示し、また23℃では低い反発弾性を示し、それによって高い湿潤スリップ耐性を発現するため、タイヤトレッドの製造に特に適している。特に、70℃と23℃での反発弾性の違いは、マイクロゲル含有加硫材料の特徴である。しかし、マイクロゲル含有加硫材料のこれらの機械特性は、タイヤトレッド

における産業上の使用には満足なものではない。特に、これら加硫材料の機械特性のレベルには欠点が存在する。製品の300%歪みにおける引っ張り応力と、破断時の伸び、および耐磨耗性を向上する必要がある。

【0004】 (発明の要旨) 従って、本発明の目的は、70℃と23℃での反発弾性の違いに悪影響を及ぼすことなく、マイクロゲル含有加硫ゴム材料の機械特性（引っ張り応力/300%×破断時の伸び）および耐磨耗性のレベルを向上することであった。

【0005】 マイクロゲル含有ゴムコンパウンドへ硫黄含有有機ケイ素化合物を添加することにより、70℃と23℃での反発弾性の違いに悪影響を及ぼすことなく、マイクロゲル含有加硫ゴム材料の機械特性（引っ張り応力/300%×破断時の伸び）のレベルを向上できることが分かった。

【0006】 (発明の詳細な説明) すなわち、本発明は、二重結合を含むゴム少なくとも1種 (A) 、ゴムゲル少なくとも1種 (B) 、および硫黄含有有機ケイ素化合物少なくとも1種 (C) を含有するゴムコンパウンドであつて、二重結合を含むゴム (A) の割合が100重量部であり、ゴムゲル (B) の割合が1~150重量部であり、および硫黄含有有機ケイ素化合物 (C) の割合が0.2~20重量部であつて、要すれば、ゴム補助物質を含有し、および要すれば、フィラーを含有するゴムコンパウンドに関する。

【0007】 二重結合を含むゴム (A) は、ゲル含量を事実上有さずかつDIN/ISO1629に従ってRゴムとして表されるゴムを包含するものと解されるべきである。このようなゴムは、その主鎖に二重結合を含む。例としては、以下のものが挙げられる。

NR：天然ゴム

SBR：スチレン/ブタジエンゴム

BR：ポリブタジエンゴム

NMR：ニトリルゴム

IIR：ブチルゴム

HNBR：水素化ニトリルゴム

SNBR：スチレン/ブタジエン/アクリルニトリルゴム

CR：ポリクロロブレン

XSBR：カルボキシル化スチレン/ブタジエンゴム
XNBR：カルボキシル化ブタジエン/アクリルニトリルゴム

ENR：エポキシド化天然ゴム

ESBR：エポキシド化スチレン/ブタジエンゴム

【0008】 しかし、二重結合を含むゴムは、DIN/ISO 1629によればMゴムでありかつ飽和主鎖から離れて側鎖に二重結合を含むゴムとしても解されるべきである。このようなゴムは、例えばEPDMを包含する。

【0009】 NR、BR、SBR、IIRおよびEPDMが好ましい。

【0010】ゴムゲル（B）は、以下のゴムを架橋することにより得られるゴム粒子（マイクロゲル）として解されるべきである。

B R : ポリブタジエン、

A B R : ブタジエン／アクリル酸C₁₋₄アルキルエステルのコポリマー、

I R : ポリイソブレン、

S B R : スチレン含量が1～60重量%、好ましくは2～50重量%のスチレン-ブタジエンコポリマー、

X-S B R : カルボキシル化スチレン-ブタジエンコポリマー、

F K M : フッ素化ゴム、

A C M : アクリレートゴム、

N B R : アクリロニトリル含量が5～60重量%、好ましくは10～50重量%のポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、

X-N B R : カルボキシル化ニトリルゴム、

C R : ポリクロロブレン、

I I R : イソブレン含量が0.5～10重量%のイソブチレン／イソブレンコポリマー、

B I I R : 臭素含量が0.1～10重量%の臭素化イソブチレン／イソブレンコポリマー、

C I I R : 塩素含量が0.1～10重量%の塩素化イソブチレン／イソブレンコポリマー、

H N B R : 部分的におよび完全に水素化されたニトリルゴム、

E P D M : エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー、

E A M : エチレン／アクリレートコポリマー、

E V M : エチレン／酢酸ビニルコポリマー、

E C O : エピクロロヒドリンゴム、

Q : シリコーンゴム、

A U : ポリエステルウレタンポリマー、

E U : ポリエーテルウレタンポリマー、

E N R : エポキシド化天然ゴムまたはその混合物。

【0011】N R 、B R 、S B R 、C R およびN B R をベースとするゲルが好ましい。

【0012】ゴムゲル（B）は、当然、水酸基および／またはカルボキシル基を含有していてもよく、本発明のゴムコンパウンド中には、水酸基を含有するものが好ましく使用される。

【0013】マイクロゲルの粒子直径は、5～1000nm、好ましくは20～600nmである（D I N 53206によるD V N 値）。それは、架橋しているので不溶性であり、トルエンのような好適な膨潤剤中で膨潤し得る。マイクロゲルのトルエン中の膨潤指数（Q）は、1～15、好ましくは1～10である。膨潤指数は、溶媒を含有するゲル（20,000 rpmで遠心分離後）の重量と乾燥ゲルの重量とから算出される：

【数1】 $Q_i = \text{湿潤ゲル重量} / \text{乾燥ゲル重量}$

【0014】膨潤指数を決定するためには、ゲル250m

gをトルエン25mLに24時間震荡させながら膨潤させる。ゲルを遠心分離して秤量し、その後、70°Cで一定重量まで乾燥させて、再度秤量する。

【0015】非架橋ゴム出発材料は、エマルション重合または溶液重合により、既知の方法で製造できる。

【0016】天然ゴムラテックスのような天然起源のラテックスも使用できる。

【0017】ラジカル機構で重合し得る以下のモノマーは、エマルション重合により、マイクロゲルの製造に用

10 いられる：ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、イソブレン、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、テトラフルオロエチレン、フッ素化ビニリデン、ヘキサフルオロプロパン、2-クロロブタジエンおよび2,3-ジクロロブタジエン、および二重結合を含むカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびイタコン酸）、二重結合を含むヒドロキシ化合物（例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシブチルメタクリレート）、または二重結合を含むエポキシド（例え

20 ば、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレート）。ゴムゲルの架橋は、架橋効果を及ぼす多官能化合物との共重合により、エマルション重合中に直接行なうことができる。好ましい多官能コモノマーは、共重合性C=C二重結合を少なくとも2個、好ましくは2～4個含有する化合物（例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルフタレート、トリアリルシアネット、トリアリルイソシアヌレート、1,2-ポリブタジエン、N、N'-m-フェニレンマレイミド、2,4-ビス（マレイミド）ト

30 ルエンおよび／またはトリアリルトリメリテート）である。他の好適なコモノマーは、多価アルコール、好ましくは2個～4個の水酸基を含むC₂～C₁₀アルコール（例え

ル、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オキシエチレンユニットを2～20個、好ましくは2～8個含有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチルプロパン、ベンタエリスリトール、または脂肪族ジオールおよびポリオールの不飽和ポリエステルを含むソルビトール）のアクリレートおよびメタクリレートであり、マレイン酸、フマル酸および／またはイタコン酸も包含する。

【0018】エマルション重合中のゴムゲルを形成するための架橋は、高い転化率を達成するための重合の継続により生じることもあり、またはモノマーの添加を伴う方法では、高い内部転化での重合により生じ得る。架橋を行なうもう一つの可能性は、調整器の不存在下でエマルション重合を行なうことである。

【0019】強くまたは弱く架橋したポリマーの生成後のエマルション重合では、エマルション重合中に得られるラテックスを使用するのがもっとも良い。天然ゴムラ

テックスは、この方法でも架橋することができる。この方法は、有機溶液からの析出によって生成できるポリマー分散体にも適用され得る。原則として、この方法は、非水性ポリマー分散体に適用され得る。

【0020】架橋作用を発揮する好適な化学物質の例としては、有機過酸化物（例えば、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ビス-(*t*-ブチルペルオキシ-イソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン2,5-ジヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキシン3,2,5-ジヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス-(2,4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシドおよび*t*-ブチルペルベンゾエート）、および有機アゾ化合物（例えば、アゾ-ビス-イソブチロニトリルおよびアゾ-ビス-シクロヘキサンニトリル）が挙げられ、ジ-およびポリ-メルカブト化合物（例えば、ジメルカブトエタン、1,6-ジメルカブトヘキサン1,3,5-トリメルカブト-トリアジン）およびメルカブト末端ポリ硫化ゴム（例えば、ビス-クロロエチルホルマールとポリ硫化ナトリウムとのメルカブト末端反応生成物）も包含する。架橋反応を行なう最適温度は当然、架橋剤の反応性に依存するが、場合により、反応が高圧下で行なわれるのであれば、室温～約180℃の範囲である。（これに関しては、フーベン-ヴェイル著、メトーデン・デル・オルガニッشن・ケミー、第4版、第*

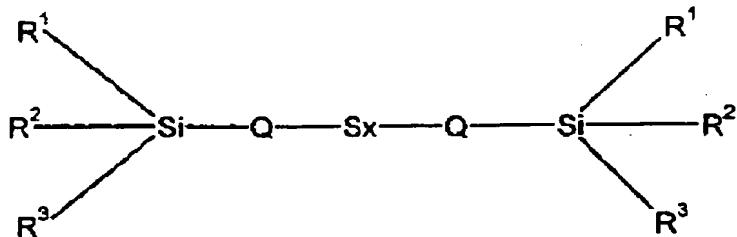
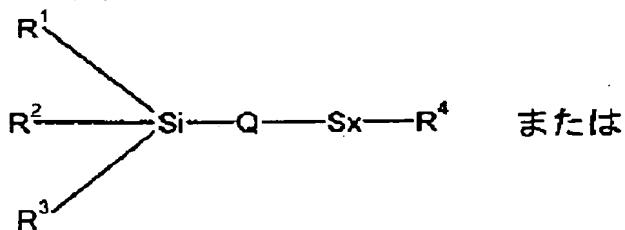
* 14／2巻、第848頁を参照のこと。）架橋剤としては、過酸化物が特に好ましい。

【0021】マイクロゲルを形成するための、C=C二重結合を含むゴムの架橋は、米国特許第5,302,696号または同第5,442,009号に記載のヒドラジンにより、あるいは他の水素化剤（例えば、有機金属水素化物錯体）によって、部分的なおよび任意に完全な水素化と同時に分散体またはエマルション中で生じることもある。

【0022】溶液重合によって生成されるゴムは、マイクロゲルの生成のための出発材料として用いることができる。ここで、実際の出発材料は、このゴムの好適な有機溶液中の溶液である。ゴム溶液を液体媒体（好ましくは、水）中で、場合により適した表面活性補助物質（例えば、表面活性剤）を添加して、適した化工装置を用いて混合することにより、所望の寸法のマイクロゲルが生成されることから、適した流水寸法範囲のゴムの分散体が得られる。分散された溶液ゴムの架橋手順は、エマルションポリマーのその後の架橋についての前述の通りである。前記化合物は、好適な架橋剤であり、分散体の製造に使用される溶媒は、場合により、例えば蒸留により、架橋が生じる前に除去され得る。

【0023】硫黄含有有機ケイ素化合物(C)は、以下の基本構造を有する。

【化1】

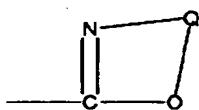
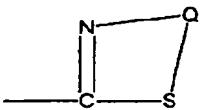
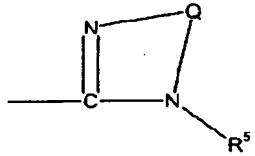
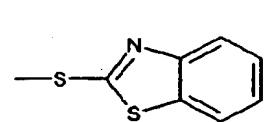
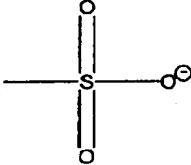
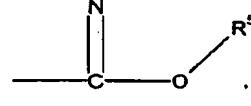
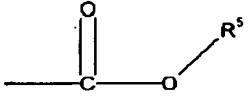
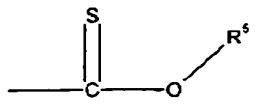
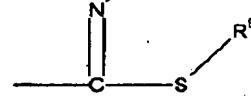
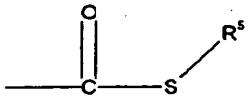
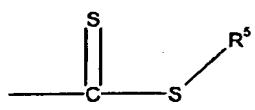
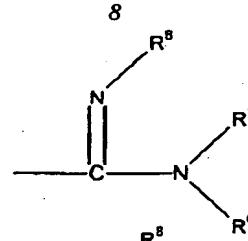
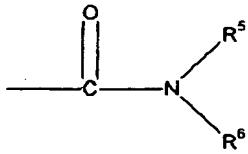
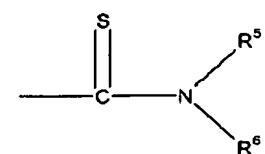


[式中、R¹、R²およびR³は、炭素数1～20のアルコキシ基を表し、Xは、2～8の整数を表し、Qは、炭素原子1～20個と、N、SまたはOのようなヘテロ原子1～3個とを含む脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族およびヘロ芳香族炭化水素鎖をベースとする構造要素とから成る

スペーサー基であり、およびR⁴は、生じる基を表すものであって、特に加硫促進剤と呼ばれ、例えば、以下のものが挙げられる。

【化2】

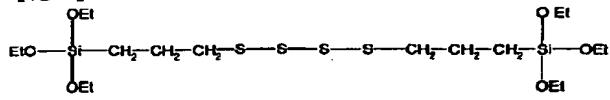
7



(式中、R⁵、R⁶およびR⁸は、C₁～C₁₀アルキル、C₆～C₁₀アリールおよびC₇～C₁₂アラルキルを表し、およびQは、上記と同じ意味を示す。)】

【0024】好ましい硫含有有機ケイ素化合物は、以下の式で表されるビス(トリ-エトキシシリル-プロピルジスルホン)である。この種の製品は、デグッサからS 169として市販されている。

【化3】



【0025】二重結合を含むゴム(A)、ゴムゲル(B)および硫含有有機ケイ素化合物(C)を含有する本発明のゴムコンパウンドは、フィラーのような他の成分を更に含有することもある。

【0026】本発明のゴムコンパウンドおよび加硫ゴム材料の製造に特に好適なフィラーは、以下のものである。

—カーボンブラック。ここで使用されるカーボンブラックは、フレームブラック法、ファーネスブラックまたはガスブラック法で製造され、B E T比面積20～200m²/gを有し、例えば、SAF、ISAF、IISAF、HAF、F E FまたはG P Fカーボンブラックが挙げられ

る；

—例えば、シリケートの溶液からの沈降により、またはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解により生成され、比表面積5～1000m²/g、好ましくは20～400m²/g (B E T比表面積)を有し、主たる粒径5～400nmの微分散水和シリカ。この水和シリカは、他の金属酸化物(例えば、A l、M g、C a、B a、Z nおよびT i酸化物)との混合酸化物として存在することもある；

—合成シリケート(例えば、B E T比表面積20～400m²/gを有しつつ主たる粒径が5～400nmであるケイ酸アルミニウムまたはケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸カルシウムのようなケイ酸アルカリ土類金属塩)；

—天然シリケート(例えば、カオリン)および他の天然起源の水素化シリカ；

—金属酸化物(例えば、亜鉛酸化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム)；

—金属カーボネート(例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛)；

—金属スルフェート(例えば、硫酸カルシウム、硫酸バリウム)；

—金属水酸化物(例えば、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム)；

50 —ガラスファイバーおよびガラスファイバー製品(ラ

ス、繊維またはガラス微小球) ;
 -熱可塑性繊維(ポリアミド、ポリエステル、アラミド) ;
 -C R、B R、S B R系のゴムゲル、および更には、高い架橋度を有しつつ粒径5~1000nmの上記全ての他のゲル粒子。

【0027】前記フィラーは、単独でまたは混合して使用することができる。この方法の一つ特に好ましい様では、それぞれ非架橋ゴム100重量部に対して、ゴムゲル10~100重量部を、場合により、カーボンブラック0.1~100重量部および/または軽いフィラー0.1~100重量部と合わせて使用する。

【0028】さらに、本発明のゴムコンパウンドは、従来のゴム補助物質(例えば、架橋剤、反応促進剤、エージング防止剤、熱安定化剤、光安定化剤、オゾン安定化剤、化工助剤、可塑剤、粘着性付与剤、発泡剤、着色剤、顔料、ワックス、增量剤、有機酸、抑制剤および金属酸化物、並びにトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールのようなフィラー活性化剤、またはゴム産業上知られた他の物質)を含有することもできる。

【0029】これらゴム補助物質は、他のファクター中、使用目的に依存して、通常の量で使用される。例えば、通常の量は、使用されるゴム(A)の量に対し、0.1~50重量%である。

【0030】硫黄、硫黄ドナー、過酸化物または架橋剤(例えば、ジイソプロピニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2-ポリブタジエン、N,N'-m-フェニレンマレイミドおよび/またはトリアリルトリメリテート)は、通常の架橋剤として使用できる。他の好適な架橋剤としては、多価アルコールのアクリレートおよびメタクリレート、好ましくは水酸基を2個~4個含有するC₂~C₁₀アルコール(例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オキソエチレンユニットを2~20個、好ましくは2~8個含有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチルプロパン、ペンタエリスリトール、脂肪族ジオールおよびポリオールの不飽和ポリエステルを含むソルビトール)、および更にはマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸も挙げられる。

【0031】本発明のゴムコンパウンドは、加硫促進剤も含有することができる。好適な加硫促進剤の例としては、メルカブトベンズチアゾール、メルカブトスルフェニアミド、グアニジン、チウラム類、ジチオカルバメート、チオウレアおよびチオカーボネット、並びにジチオホスフェートが挙げられる。加硫促進剤、硫黄および硫黄ドナーまたは過酸化物もしくは他の架橋剤(例えば、

2量化トルエン2,4-ジイソシアネート[=デスマデュール(登録商標)TT]または1,4-ビス-1-エトキシハイドロキノン[=架橋剤30/10])は、ゴムの合計量に対し、0.1~40重量%、好ましくは0.1~10重量%の量で使用される。本発明のゴムコンパウンドの加硫は、100~250°C、好ましくは130~180°Cの温度において、任意に10~200bar(=1×10⁻⁴Pa~2×10⁻³Pa)の存在下で生じ得る。

【0032】不飽和ゴム(A)、ゴムゲル(B)および10硫黄含有有機ケイ素化合物(C)を含有する本発明のコンパウンドは、種々の方法で製造できる。最初は、当然、個々の固体成分を混合することが考えられる。このために適した化工装置の例としては、ロール、ニーダーまたはミキサー押し出し機が挙げられる。しかし、不飽和ゴムまたは架橋ゴムのラテックスを化合することにより混合を行なうことも可能である。こうして製造される本発明のコンパウンドは、蒸発、沈殿または凍結凝固により、通常の方法で単離できる(米国特許第A-2,187,146号を参照のこと)。ラテックス混合物にフィラーを20混合し、その後精製することによって、本発明のコンパウンドが直接ゴム/フィラー配合物として得られる。更なるコンパウンド成分(例えば、別のフィラーや場合によりゴム補助物質)の、二重結合を含むゴム(A)、ゴムゲル(B)および硫黄含有有機ケイ素化合物(C)を含有するコンパウンドへの添加は、通常の混合装置(ロール、ニーダーまたはミキサー押し出し機)で行なわれる。好ましい混合温度は、50~180°Cである。

【0033】対応する加硫材料は、本発明のゴムコンパウンドからの加硫によって製造することができ、ケーブルシーティング、ホース、運転ベルト、ベルトコンベヤーのベルト、ロール外装材、タイヤ(特に、タイヤトレッド)、靴底、シール用Oリングおよび吸湿要素、およびダイヤフラムの製造に適している。それは、タイヤトレッドの製造に特に好ましい。

【0034】本発明を、以下の実施例により更に説明するが、本発明は、これら実施例により限定されるものではない。以下に実施例において、部および%はいずれも、特に断りのない限り、重量部および重量%を表す。

【0035】40【実施例】本発明の効果は、以下に列記するゲルを含有するコンパウンドにより示された。

スチレンを22重量%含有するS B Rマイクロゲル【ゲル(1)】

水酸基で変性されかつスチレンを22重量%含有するS B Rマイクロゲル【ゲル(2)】

水酸基で変性されかつスチレンを39重量%含有するS B Rマイクロゲル【ゲル(3)】

【0036】実施例1:ゴムゲルの製造

N Rマスター/バッチ中のスチレンを22重量%含有するS 50 B Rマイクロゲル(ゲル1)。ゲル(1)をベースとするN

Rマスターbatchは、ジクミルペルオキサイドと架橋することによって、ポリマー・ラテックス・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング（前バイエル・フランセ、ポルト・ジェローム）製ペイスタル（Baystal）1357から製造した。架橋したゲルは、ラテックスとして存在し、これを、ラテックスコンパウンドを精製する前に天然ゴムと混合した。マスターbatchは、ゲル(1)を50重量%含有していた。

【0037】ペイスタル1357は、スチレン含量22重量%および固体含量38重量%の非カルボキシル化SBRラテックスである。ゲル含量は、75重量%であり、ゲル化フラクションの膨潤指数は、61である（トルエン中での湿潤重量／乾燥重量）。ラテックス粒子は、直径 $d_{10}=50\text{ nm}$ 、 $d_{50}=56\text{ nm}$ および $d_{90}=60\text{ nm}$ を有する。ラテックス粒子の密度は、 0.9281 g/cm^3 である。このSBRラテックスのガラス転移温度は、 -57°C である。

【0038】ジクミルペルオキサイド（DCP）との架橋において、前記ラテックスを、固体濃度30重量%まで希釈し、オートクレーヴに入れた。DCPは、室温で固体で添加した（固体生成物に対し、1.5phr）。DCPを60℃に加熱して溶融し、攪拌によりラテックス中に十分に分散した。酸素を除去するために、反応容器内容物を60℃で攪拌しながら脱気し、窒素を強制的に導入した。脱気/ N_2 ガス化サイクルを3回繰り返した。その後、反応容器を150℃に加熱した。加熱時に、固化したラテックス析出物が発生するのを避けるために、外側温度と内部温度との差が10℃を超えないことを確実にした。加熱後、内部温度を、少なくとも150℃に保持した。その後、ラテックスを冷却し、モノデュール・クロスにより濾別した。ラテックスの粒径は、その後のDCPとの架橋によって実質上変化しなかった。ゲル含量は97.5%まで増加し、密度は、 0.9717 g/cm^3 まで増加した。膨潤指数は、5.4%に減少し、ガラス転移温度は、 -26.5°C に上がった。

【0039】この方法で処理した固体含量30重量のSBRゴムラテックス5kgを、固体含量30重量%の天然ゴムラテックス5kg、樹脂石鹼（ヘルキュールズ製ドレサイネイト（Dresinate）731）の5%水溶液300gおよびエージング防止剤フルカノックス（Vulkanox）4020（バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト製）の10%水性分*40

2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)	0.05phr
(フルカノックスZKF/バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)	0.22phr
ジ- <i>t</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール	
(BHT/バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)	0.38phr

（チバ・ガイギー製PS800）

【0045】以下の沈降液を容器に入れた後、19.86%

水

食塩

スーパーフロック（Superfloc）Z567/1%

*散体150gを含有する混合物中に攪拌混合した。

【0040】得られたラテックスコンパウンドは、架橋ゴムと天然ゴムを重量比1:1で含有していた。

【0041】ゴムコンパウンド3kgを沈殿させるために、ラテックスコンパウンド10.45kgを、水30LのNaCl 225g、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ 40.8gおよびゼラチン4.5gの溶液中、10% H_2SO_4 を添加してpHを4に維持しながら、65℃で攪拌した。生成物全体を水で洗浄し、真空下、70℃で2日間乾燥させた。

10 【0042】得られたマスターbatchは、架橋したSBRマイクロゲル50重量%と、天然ゴム50重量%を含有していた。

【0043】実施例2：水酸基で変性したスチレンを22重量%含有するSBRマイクロゲル【ゲル(2)】

ゲル(2)は、ゲルを精製する前にヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）3phrとグラフトすることを行なったこと以外は、ゲル(1)に関しての記載と同様にして製造した。ゲルは、マスターbatchとして、それ以上精製しなかった。ゲルをヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）とグラフトすることに、関し、ジクミルペルオキサイド1.5phrと架橋したペイスタル・ラテックスを三ツ口フラスコに入れて、水で希釈したので、このラテックスの理論的な最終固体含量は、HEMAの定量的な転化では、20重量%であった。このラテックス固体含量に対し、97%HEMA（アルドリッヂ）3phrを添加し、更に50%*p*-メタンハイドロペルオキサイド（トリガノックス（Triganox）NT50/アクゾ・ケミー）0.12phrを添加した後、反応混合物を攪拌しながら70℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで、

20 30 このラテックス固体含量に対し、1-ヒドロキシメタンスルフィン酸2水和物のNa塩（ロンガリット（Rongalit）/ビー・エイ・エス・エフ）の0.5重量%水溶液0.05重量%を、1時間かけて添加した。全反応中、pHは、1N NaOHを添加してpH=9に一定に維持した。70℃で1時間反応させた後、このラテックスは、約90%の重合転化率を示した。ラテックス粒子の密度は、 0.987 g/cm^3 であった。

【0044】ヒドロキシ変性したラテックスの沈降前に、以下のエージング防止剤を、固体100重量%に対し、以下に示す量でラテックスに攪拌混合した。

2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール) 0.05phr

0.22phr

0.38phr

ラテックス5.035kgを沈降した。

6000g

795.6g

425.0g

(アメリカン・シアナミド・コーポレーション)

【0046】沈降液を60℃に加熱して、pHを10%硫酸を用いて4に調整した。このpHを維持しながら、ラテックスを沈降液に入れた。ラテックス添加後、混合物を60℃に加熱し、冷却水を添加して30℃に冷却した。液状物質を容器から除去して、攪拌しながら、冷却水を、固体含量に対して、約10Lを加えることにより、粉碎様のゴム材料を2回洗浄した。2度目の洗浄後、粉碎様のゴム材料を濾過して単離し、真空下、70℃の真空乾燥オーブン内で一定重量まで乾燥した(約60時間)。

【0047】乾燥したポリマーのゲル含量は、96重量%であり(室温において、トルエン中で決定した)、ゲル化フラクションの膨潤指数は、5.6であった(トルエン中、湿润重量/乾燥重量)。ポリマーのOH数は、ポリマー1gにつき9mg KOHであり、このポリマーのガ*

直径: $d_{10} = 38 \text{ nm}$; $d_{50} = 51 \text{ nm}$; $d_{80} = 60 \text{ nm}$;

トルエン中でのゲル含量: 95重量%;

トルエン中での膨潤指数: 6.6;

ガラス転移温度: -23℃;

OH数: ポリマー1gにつき12.7mg KOH

【0050】実施例4:コンパウンド製造、加硫および加硫材料の特性

1組目のコンパウンドにおいて、非ヒドロキシ変性SBRマイクロゲル(ゲル1)に関する本発明の効果は、Si69を用いて証明された。このために、コンパウンドの成分を、以下の配合に従って、特定のシーケンスで140℃において4分間実験用ニーダーで混合した。この組のコンパウンドでは、ゲルは、天然ゴムの一部と合わせて、NRマスター・バッチの形態で組み込んだ。

【0051】

コンパウンドNo.	1	2
TSR 5, Defo 700 ⁺	40	40
ゲル1/NR (=50/50) マスター・バッチ	120	120
アンチラックス(Antilux)(登録商標)654 ⁺⁺	1.5	1.5
ステアリン酸	3	3
酸化亜鉛	3	3
フルカノックス(登録商標) 4010NA ⁺⁺⁺	1	1
フルカノックス(登録商標) HS ⁺⁺⁺⁺	1	1
Si69 ⁺⁺⁺⁺⁺	0	6

*=粉碎した天然ゴム、

**=微結晶オゾン保護用ワックス/ライン・ケミー、

***=N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(IPPD) /バイエル・アクチエンゲゼルシャフト、

****=2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン(TMQ) /バイエル・アクチエンゲゼルシャフト、

*****=ビス(トリ-エトキシ-シリル-プロピル-ジスルホ 50

*ラス転移温度は、-9.5℃であった。

【0048】実施例3:水酸基で変性しかつスチレンを39重量%含有するSBRマイクロゲル[ゲル(3)]

ゲル(3)は、クリレン1721のSBRラテックス前駆体(バイエル・フランセ、ラ・ワンツェナウ)から製造した。このために、ラテックスは重合前でかつ未反応モノマーを取り除いた後(すなわち、エージング防止剤で安定化する前でかつ油を添加する前)で使用した。ラテックスを、ゲル(1)に記載の通り、固体生成物に対しジクミルペルオキサイド1.0phrを用いて架橋し、ゲル(2)に記載の通り、ヒドロキシエチルメタクリレート(3phr)で変性した。架橋したゲルは、ゲル(2)において記載の通り、ラッテックスから単離した。

【0049】ゲルの特性は異化の通りであった。

直径: $d_{10} = 38 \text{ nm}$; $d_{50} = 51 \text{ nm}$; $d_{80} = 60 \text{ nm}$;

トルエン中でのゲル含量: 95重量%;

トルエン中での膨潤指数: 6.6;

ガラス転移温度: -23℃;

OH数: ポリマー1gにつき12.7mg KOH

ン)/デグッサ。

【0052】ニーダーから取り出した後、硫黄と促進剤を、40℃に予め加熱したロールで混合した。そのとき、混合終了時点での混合材料の温度は、約70℃であった。

コンパウンドNo.	1	2
硫黄	1.6	1.6
フルカサイト(Vilkacit)(登録商標)NZ ¹⁾	1.0	1.0

30 1)¹⁾=N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS) /バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

【0053】混合後、コンパウンドのML₁₊₄粘度を100℃で決定し、ムーニー緩和を決定した。

コンパウンドNo.	1	2
ML ₁₊₄ (100℃) [ME]	44.8	47
MR30[%]	4.5	7.6

40 【0054】コンパウンドの加硫速度は、160℃での粘度計実験において調べた。特徴的な加熱時間(例えば、 t_{95})をこの方法で決定した。時間 t_{95+5} は、加硫材料の製造のための加硫時間として選択した。

コンパウンドNo.	1	2
加硫時間[分]	16.5	9

【0055】上記コンパウンドに基づいて、以下の試験結果が得られた。

コンパウンドNo.	1	2
引張り強度[MPa]	25.4	26.8
破断時の伸び[%]	627	612
100%歪みでの引張り応力[MPa]	1.5	2
300%歪みでの引張り応力[MPa]	6.1	7.9
ショアーA硬度、23°C	58	60
ショアーA硬度、70°C	51	56
反発弾性、23°C[%]	41	45
反発弾性、70°C[%]	63	66
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	197	174
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	121	107

【0056】実施例5：2組目のコンパウンドにおいて、水酸基含有SBRマイクロゲル（ゲル2）におけるSi69の効果を立証した：このために、コンパウンドの成分を、以下の配合に従って、特定のシーケンスで140°Cにおいて4分間実験用ニーダーで混合した。

【0057】

コンパウンドNo.	1	2
TSR5、Defo 700	100	100
ゲル2	75	75
エナーテン(Enerthene) ²⁾ 1849-1	3	3
アンチラックス(登録商標)654	1.5	1.5
ステアリン酸	3	3
酸化亜鉛	3	3
フルカノックス(登録商標)4010NA	1	1
フルカノックス(登録商標)HS	1	1
Si69	0	6

【0058】ニーダーから取り出した後、硫黄と促進剤を、40°Cに予め加熱したロールで混合した。そのとき、混合終了時点での混合材料の温度は、約70°Cであった。

コンパウンドNo.	1	2
硫黄	1.6	1.6
フルカサイト(登録商標)NZ	1	1
フルカサイト(登録商標)D ³⁾	2	2

2) = 鉛油可塑剤／ビー・ピー

3) = ジフェニルグアニジン(DPG)／バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

【0059】混合後、コンパウンドのML₁₊₄粘度を100°Cで決定し、ムーニー緩和を決定した。

コンパウンドNo.	1	2
ML ₁₊₄ (100°C) [ME]	37.7	54.7
MR30[%]	5.3	12.4

【0060】コンパウンドの加硫速度は、160°Cでの粘度計実験において調べた。特徴的な加熱時間（例えば、t₉₅）をこの方法で決定した。時間t₉₅₊₅は、加硫材料の製造のための加硫時間として選択した。

コンパウンドNo.	1	2
加硫時間[分]	11.5	18.4

【0061】上記コンパウンドに基づいて、以下の試験結果が得られた。

コンパウンドNo.	1	2
引張り強度[MPa]	21.7	17.9
破断時の伸び[%]	619	416
100%歪みでの引張り応力[MPa]	1.7	3.8
300%歪みでの引張り応力[MPa]	6.5	11.3
ショアーA硬度、23°C	59	68
ショアーA硬度、70°C	52	62
反発弾性、23°C[%]	29	33
反発弾性、70°C[%]	56	63
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	213	213
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	183	116

【0062】実施例6：3組目のコンパウンドにおいて、スチレンを39重量%含有しかつ水酸基を含有するSBRマイクロゲル（ゲル2）におけるSi69の効果を立証した：このために、コンパウンドの成分を、以下の配合に従って、特定のシーケンスで140°Cにおいて4分間実験用ニーダーで混合した。

【0063】

コンパウンドNo.	1	2
TSR5、Defo 700	100	100
ゲル2	75	75
エナーテン(登録商標)1849-1	3	3
アンチラックス(登録商標)654	1.5	1.5
ステアリン酸	3	3
酸化亜鉛	3	3
フルカノックス(登録商標)4010NA	1	1
フルカノックス(登録商標)HS	1	1
Si69	0	6

50 【0064】ニーダーから取り出した後、硫黄と促進剤

を、40°Cに予め加熱したロールで混合した。そのとき、混合終了時点での混合材料の温度は、約70°Cであった。

コンパウンドNo.	1	2
硫黄	1.6	1.6
フルカサイト(登録商標)NZ	1	1
フルカサイト(登録商標)D	2	2

【0065】混合後、コンパウンドのML₁₊₄粘度を100°Cで決定し、ムーニー緩和を決定した。

コンパウンドNo.	1	2
ML ₁₊₄ (100°C) [M.E.]	46.5	63.9
MR30[%]	8.6	16.4

【0066】コンパウンドの加硫速度は、160°Cでの粘度計実験において調べた。特徴的な加熱時間（例えば、 t_{95} ）をこの方法で決定した。時間 t_{95+5} は、加硫材料の製造のための加硫時間として選択した。

コンパウンドNo.	1	2
加硫時間 t_{95+5} [分]	9.4	10.6

【0067】上記コンパウンドに基づいて、以下の試験結果が得られた。

コンパウンドNo.	1	2
引張り強度[MPa]	17.4	21.3
破断時の伸び[%]	610	563
100%歪みでの引張り応力[MPa]	1.3	2.4
300%歪みでの引張り応力[MPa]	3.5	7.7
ショアA硬度、23°C	51	56
ショアA硬度、70°C	44	51
反発弹性、23°C[%]	20	23
反発弹性、70°C[%]	63	68
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	318	253
研磨/60D 1 N53516[mm ³]	303	161

【0068】説明のために、上記では本発明を詳細に記載したが、そのような詳細は単にこのためであって、当該分野における熟練者は、特許請求の範囲に定義されている本発明の精神および範囲を逸脱することなく、その中で変更ができるものと解されるべきである。